

(19)【発行国】日本国特許庁（ＪＰ）	(19) [Publication Office] Japanese Patent Office (JP)
(12)【公報種別】特許公報（Ｂ２）	(12) [Kind of Document] Japanese Patent Publication (B2)
(11)【特許番号】特許第３１５１７８９号（Ｐ３１５１７８ ９）	(11) [Patent Number] Patent No. 31 51789 number (P 31 5178 9)
(24)【登録日】平成１３年１月２６日（２００１．１．２６ ）	(24) [Registration Date] Heisei 13 year January 26 day (2001.1. 26)
(45)【発行日】平成１３年４月３日（２００１．４．３）	(45) [Issue Date] Heisei 13 year April 3 days (2001.4.3)
(54)【発明の名称】難燃性ポリカーボネート樹脂組成物	(54) [Title of Invention] FLAME-RESISTANT POLYCARBON ATE RESIN COMPOSITION
(51)【国際特許分類第７版】	(51) [International Patent Classification 7th Edition]
C08L 69/00	C08L 69/00
C08G 64/08	C08G 64/08
77/448	77/448
C08K 5/098	C08K 5/098
5/42	5/42
5/521	5/521
C08L 83/10	C08L 83/10
//(C08L 69/00	//(C08L 69/00
83:10)	83: 10)
【ＦＩ】	[FI]
C08L 69/00	C08L 69/00
C08G 64/08	C08G 64/08
77/448	77/448
C08K 5/098	C08K 5/098
5/42	5/42
5/521	5/521
C08L 83/10	C08L 83/10
【請求項の数】４	[Number of Claims] 4
【全頁数】１４	[Number of Pages in Document] 14

(21) 【出願番号】 特願平 6 - 3 1 9 6 9 0	(21) [Application Number] Japan Patent Application Hei 6 - 31 9690
(22) 【出願日】 平成 6 年 1 2 月 2 2 日 (1 9 9 4 . 1 2 . 2 2)	(22) [Application Date] 1994 December 22 day (1994.12.22)
(65) 【公開番号】 特開平 8 - 1 7 6 4 2 7	(65) [Publication Number of Unexamined Application (A)] Japan Unexamined Patent Publication Hei 8 - 176427
(43) 【公開日】 平成 8 年 7 月 9 日 (1 9 9 6 . 7 . 9)	(43) [Publication Date of Unexamined Application] 1996 July 9 day (1996.7.9)
【審査請求日】 平成 1 0 年 1 0 月 1 2 日 (1 9 9 8 . 1 0 . 1 2)	[Date of Request for Examination] 1998 October 12 day (1998.10.12)
(73) 【特許権者】	(73) [Patent Rights Holder]
【識別番号】 0 0 0 1 8 3 6 5 7	[Applicant Code] 000183657
【氏名又は名称】 出光石油化学株式会社	[Name] IDEMITSU PETROCHEMICAL CO. LTD. (DB 69-054-8953)
【住所又は居所】 東京都墨田区横綱一丁目 6 番 1 号	[Address] Tokyo Sumida-ku Yokoami 1-6-1
(73) 【特許権者】	(73) [Patent Rights Holder]
【識別番号】 0 0 0 0 0 2 0 6 0	[Applicant Code] 000002060
【氏名又は名称】 信越化学工業株式会社	[Name] SHIN-ETSU CHEMICAL CO. LTD. (DB 69-057-0064)
【住所又は居所】 東京都千代田区大手町二丁目 6 番 1 号	[Address] Tokyo Chiyoda-ku Otemachi 2-6-1
(72) 【発明者】	(72) [Inventor]
【氏名】 野寺 明夫	[Name] Nodera Akio
【住所又は居所】 千葉県市原市姉崎海岸 1 番地 1 出光石油化学株式会社内	[Address] Inside of Chiba Prefecture Ichihara City Anesaki Kaigan 1 1 Idemitsu Petrochemical Co. Ltd. (DB 69-054-8953)
(72) 【発明者】	(72) [Inventor]
【氏名】 岡本 正哉	[Name] Okamoto Masaya
【住所又は居所】 千葉県市原市姉崎海岸 1 番地 1 出光石油化学株式会社内	[Address] Inside of Chiba Prefecture Ichihara City Anesaki Kaigan 1 1 Idemitsu Petrochemical Co. Ltd. (DB 69-054-8953)
(72) 【発明者】	(72) [Inventor]
【氏名】 宝田 充弘	[Name] Takarada Mitsuhiro
【住所又は居所】 群馬県碓氷郡松井田町大字人見 1 番地 1 0 信越化学工業株式会社 シリコン電子材料技術研究所内	[Address] Inside of Gumma Prefecture Usui-gun Matsuida-machi Oaza Hitomi 1 10 Shin-Etsu Chemical Co. Ltd. (DB 69-057-0064) Silicon Electronic Materials Research Laboratory
(72) 【発明者】	(72) [Inventor]

【氏名】 木崎 弘明

[Name] Kizaki Hiroaki

【住所又は居所】 群馬県碓氷郡松井田町大字人見 1 番地 1 0
信越化学工業株式会社 シリコン電子材料技術研究所内

[Address] Inside of Gumma Prefecture Usui-gun Matsuida-machi
Oaza Hitomi 1 10 Shin-Etsu Chemical Co. Ltd. (DB 69-057-
0064) Silicon Electronic Materials Research Laboratory

(72) 【発明者】

(72) [Inventor]

【氏名】 熊谷 公孝

[Name] Kumagaya Kimitaka

【住所又は居所】 群馬県碓氷郡松井田町大字人見 1 番地 1 0
信越化学工業株式会社 シリコン電子材料技術研究所内

[Address] Inside of Gumma Prefecture Usui-gun Matsuida-machi
Oaza Hitomi 1 10 Shin-Etsu Chemical Co. Ltd. (DB 69-057-
0064) Silicon Electronic Materials Research Laboratory

(74) 【代理人】

(74) [Attorney(s) Representing All Applicants]

【識別番号】 1 0 0 0 7 8 7 3 2

[Applicant Code] 100078732

【弁理士】

[Patent Attorney]

【氏名又は名称】 大谷 保

[Name] OHTANI TAMOTSU

【審査官】 油科 壮一

[Examiner] Yushina Soichi

(56) 【参考文献】

(56) [Citation(s)]

【文献】 特開 平 6 - 3 1 3 1 0 3 (J P , A)

[Literature] Japan Unexamined Patent Publication Hei 6 - 31 3
1 03(JP,A)

【文献】 特開 平 6 - 6 5 4 9 3 (J P , A)

[Literature] Japan Unexamined Patent Publication Hei 6 - 6549
3(JP,A)

【文献】 特開 平 5 - 3 1 1 0 7 9 (J P , A)

[Literature] Japan Unexamined Patent Publication Hei 5 - 31 1
079(JP,A)

【文献】 特開 平 4 - 2 0 2 4 6 5 (J P , A)

[Literature] Japan Unexamined Patent Publication Hei 4 - 2024
65(JP,A)

【文献】 特開 平 7 - 8 2 3 6 7 (J P , A)

[Literature] Japan Unexamined Patent Publication Hei 7 - 8236
7(JP,A)

【文献】 特公 昭 6 0 - 3 8 4 1 8 (J P , B 2) |

[Literature] Japan Examined Patent Publication Sho 60 - 38418
(JP,B2)

【文献】 特公 昭 4 5 - 3 6 4 3 4 (J P , B 1) |

[Literature] Japan Examined Patent Publication Sho 45 - 36434
(JP,B1)

(58) 【調査した分野】 (I n t . C l . 7 , D B 名)

(58) [Field of Search] (International Class 7,DB name)

C08L 69/00

C08L 69/00

C08L 83/00 - 83/16

C08L 83/00- 83/16

C08G 64/00 - 64/42

C08G 64/00- 64/42

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項 1】 (A) (a) 一般式 (I) $(R^1_3SiO_{0.5})_a(R^2_2SiO)_b(R^3SiO_{1.5})_c(SiO_2)_d$ ・・・ (I) |

(式中、 R^1 、 R^2 及び R^3 はそれぞれ炭素数 1～12 の炭化水素基又はフェノール性水酸基含有一価有機基を示すが、該フェノール性水酸基含有一価有機基は一分子中に少なくとも 2 個存在する。 a 、 b 、 c 及び d はそれぞれ $0 \leq a \leq 0.75$ 、 $0 \leq b < 1$ 、 $0 \leq c \leq 0.5$ 、 $0 \leq d \leq 0.25$ 及び $(a + b + c + d) = 1$ の関係を満たす数であるが、 c 及び d では同時に 0 ではない。) で表される基本構造を有するオルガノポリシロキサン 0.1～20 重量%を共重合させてなるシリコーン変性芳香族ポリカーボネート 1～100 重量%と、(b) 芳香族ポリカーボネート 99～0 重量%とからなる上記オルガノポリシロキサン由来の単位 0.1 重量%以上を含有する樹脂成分 100 重量部に対し、(B) 有機アルカリ金属塩及び/又は有機アルカリ土類金属塩 0～1 重量部を配合してなる難燃性ポリカーボネート樹脂組成物。

【請求項 2】 (a) 成分のシリコーン変性芳香族ポリカーボネートが、二価フェノールとして 2, 2-ビス(4-ヒドロキシフェニル)プロパンを用いたものである請求項 1 記載の難燃性ポリカーボネート樹脂組成物。

【請求項 3】 (b) 成分の芳香族ポリカーボネートが、二価フェノールとして 2, 2-ビス(4-ヒドロキシフェニル)プロパンを用いたものである請求項 1 記載の難燃性ポリカーボネート樹脂組成物。

【請求項 4】 (B) 成分が、有機スルホン酸のアルカリ金属塩及びアルカリ土類金属塩、有機リン酸エステルのアルカリ金属塩及びアルカリ土類金属塩並びに有機カルボン酸のアルカリ金属塩及びアルカリ土類金属塩の中から選ばれた少なくとも一種である請求項 1 記載の難燃性ポリカーボネート樹脂組成物。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【産業上の利用分野】 本発明は難燃性ポリカーボネート樹脂組成物に関し、さらに詳しくは、ポリカーボネートが本来有する透明性を損なうことなく、難燃性を向上させ、かつ燃焼時の滴下を防止することができ、OA 機器部品、電気・電子部品、機械部品、建材などの素材として好適な難燃性ポリカ

(57) [Claim(s)]

[Claim 1] (A) (A) General Formula (I) $(R^1_3SiO_{0.5})_a(R^2_2SiO)_b(R^3SiO_{1.5})_c(SiO_2)_d$ * * * (I)

Copolymerizing organopolysiloxane 0.1 to 20 weight % which possesses basic structure being displayed with (In Formula, R^1 , R^2 and R^3 shows respective carbon number 1 to 12 hydrocarbon group or phenolic hydroxyl group-containing monovalent organic group, but the said phenolic hydroxyl group-containing monovalent organic group at least two exists in one molecule. a , b , c and d is respective $0 \leq a \leq 0.75$, $0 \leq b < 1$, $0 \leq c \leq 0.5$, $0 \leq d \leq 0.25$ and a quantity which satisfies the relationship of $(a + b + c + d) = 1$, but with c and d it is not a 0 simultaneously.) combining (B) organic alkali metal salt and/or organic alkaline earth metal salt 0 to 1 part by weight vis-a-vis resin component 100 parts by weight which contains unit 0.1 weight% or greater of above-mentioned organopolysiloxane derivation which consists of silicone-modified aromatic polycarbonate 1 to 100 weight % and (b) aromatic polycarbonate 99 to 0 weight % which become, flame-resistant polycarbonate resin composition which becomes.

[Claim 2] (A) Silicone-modified aromatic polycarbonate of component, flame-resistant polycarbonate resin composition which is stated in Claim 1 which is something which uses 2,2 - bis (4 - hydroxyphenyl) propane as bivalent phenol.

[Claim 3] (B) Aromatic polycarbonate of component, flame-resistant polycarbonate resin composition which is stated in Claim 1 which is something which uses 2,2 - bis (4 - hydroxyphenyl) propane as bivalent phenol.

[Claim 4] (B) Component, flame-resistant polycarbonate resin composition which is stated in Claim 1 which is a at least one kind which is chosen from alkali metal salt of alkali metal salt and alkaline earth metal salt and the organic carboxylic acid of alkali metal salt and alkaline earth metal salt and organic phosphate ester of organic sulfonic acid and the midst of alkaline earth metal salt.

[Description of the Invention]

【0001】

[Field of Industrial Application] This invention regards flame-resistant polycarbonate resin composition, furthermore as for details, polycarbonate originally without impairing transparency which it possesses, flame resistance improving, it is possible at same time to prevent dripping when burning, it is something

ーボネート樹脂組成物に関するものである。

【0002】

【従来の技術】ポリカーボネート樹脂は機械的強度（特に、耐衝撃特性）、電気的特性、透明性などに優れ、エンジニアリングプラスチックとして、OA機器、電気・電子機器分野、自動車分野、建築分野など様々な分野において幅広く利用されている。そして、これらの利用分野の中には、OA機器、電気・電子機器分野を中心として、高度の難燃性を要求される分野がある。ポリカーボネート樹脂は、各種熱可塑性樹脂の中では酸素指数が高く、一般的に自己消火性を有する樹脂である。しかしながら、OA機器、電気・電子機器分野、その他各種用途における安全上の要求を満たすために、さらに難燃性を高めた樹脂組成物が強く求められている。また、材料の薄肉化の要求もあり、透明性を阻害することなく、より難燃性を高めることが必要となって来ている。他方、ポリカーボネート-オルガノポリシロキサン共重合体又はポリカーボネート-オルガノポリシロキサン共重合体とポリカーボネート樹脂との混合物は、一般にポリカーボネート樹脂よりも高い難燃性能を示すことが知られている。しかし、ポリカーボネート-オルガノポリシロキサン共重合体単独での難燃性能はまだ不十分であるため、これまで、様々な難燃剤を併用した組成物が開示されている（例えば、特開昭63-289059号公報、特開平1-210462号公報、特開平4-202465号公報など）。

【0003】しかしながら、ここに開示されている技術では、ポリカーボネート樹脂を高流動化させた場合、燃焼時に熔融滴下が生じる上、臭素化合物などの難燃剤を添加した系は、一般に熱安定性に劣るという欠点があった。また、芳香族ポリカーボネートの難燃性を高めるのに、例えば、特公昭47-40445号公報には、パーフルオロアルカンスルホン酸のアルカリ金属塩又はアルカリ土類金属塩を添加したポリカーボネート樹脂組成物が開示されている。しかし、ここに開示されている技術では、燃焼時に滴下が生じ、直下の材料を発火させる欠点がある。さらに、特公昭60-38418号公報には、芳香族ポリカーボネートに有機アルカリ金属塩やアルカリ土類金属塩を混合し、さらにポリテトラフルオロエチレンを添加することによって、燃焼時の滴下を防止する技術が開示されているが、この技術においては、芳香族ポリカーボネートの特徴である透明性が損なわれ、その使用用途が制限されるのを免れないという欠点がある。

regarding preferred flame-resistant polycarbonate resin composition as OA equipment part, electrical & electronic parts, mechanical part, building material or other material.

[0002]

[Prior Art] Polycarbonate resin mechanical strength (Especially, impact resistance), is superior in electrical property, transparency, etc widely is utilized as engineering plastic, in various field such as OA equipment, electricity * electronic equipment field, automobile field, construction field. And, there is a field which high-level flame resistance is required in these use field with OA equipment, electricity * electronic equipment field as center. It is a resin where as for polycarbonate resin, in various thermoplastic resin the oxygen index is high, generally possesses self-extinguishing behavior. But, OA equipment, electricity * electronic equipment field, in addition because demand with respect to safety in various application is satisfied, furthermore resin composition which raises the flame resistance is strongly sought. It has become necessary without obstructing transparency, in addition, there is also demand for thinning of material, from to raise the flame resistance. other, polycarbonate - organopolysiloxane copolymer or polycarbonate - organopolysiloxane copolymer and polycarbonate resin as for blend, generally, it is known that high flame resistance is shown in comparison with polycarbonate resin. But, as for flame resistance with polycarbonate - organopolysiloxane copolymer alone because still it is unsatisfactory, so far, composition which jointly uses various flame retardant is disclosed, (Such as for example Japan Unexamined Patent Publication Showa 63 - 289059 disclosure, Japan Unexamined Patent Publication Hei 1 - 210462 disclosure, Japan Unexamined Patent Publication Hei 4 - 202465 disclosure).

[0003] But, with technology which is disclosed here, when high fluidizing it does polycarbonate resin, when burning in addition to fact that melt dripping occurs, as for system which adds bromine compound or other flame retardant, there was a deficiency that is inferior to thermal stability generally. In addition, although flame resistance of aromatic polycarbonate is raised, polycarbonate resin composition which adds alkali metal salt or alkaline earth metal salt of perfluoroalkylsulfonic acid is disclosed in for example Japan Examined Patent Publication Sho 47 - 40445 disclosure. But, with technology which is disclosed here, dripping occurs when burning, is a deficiency which material of directly below ignition is done. Furthermore, organic alkali metal salt and alkaline earth metal salt are mixed to aromatic polycarbonate in the Japan Examined Patent Publication Sho 60 - 38418 disclosure, technology which prevents dripping when burning furthermore by adding polytetrafluoroethylene, is disclosed, but transparency

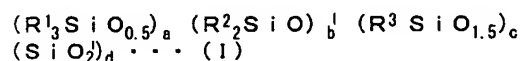
[0004]

【発明が解決しようとする課題】本発明は、このような状況下で、ポリカーボネートが本来有する耐衝撃性や寸法安定性などの物性及び透明性、さらには熱安定性を損なうことなく、難燃性を向上させ、かつ燃焼時の滴下を防止する難燃性ポリカーボネート樹脂組成物を提供することを目的とするものである。

[0005]

【課題を解決するための手段】本発明者らは、前記の好ましい性質を有する難燃性ポリカーボネート樹脂組成物を開発すべく鋭意研究を重ねた結果、特定の基本構造を有するオルガノポリシロキサンを所定の割合で共重合させてなるシリコン変性芳香族ポリカーボネートと場合により用いられる通常の芳香族ポリカーボネートとからなり、かつ該オルガノポリシロキサン由来の単位を所定の割合で含有するものが、あるいは、このものに有機アルカリ金属塩やアルカリ土類金属塩を所定の割合で配合したものが、その目的に適合しうることを見出した。本発明は、かかる知見に基づいて完成したものである。

【0006】すなわち、本発明は、(A) (a) 一般式 (I)



(式中、 R^1 、 R^2 及び R^3 はそれぞれ炭素数 1～12 の炭化水素基又はフェノール性水酸基含有一価有機基を示すが、該フェノール性水酸基含有一価有機基は一分子中に少なくとも 2 個存在する。 a 、 b 、 c 及び d はそれぞれ $0 \leq a \leq 0.75$ 、 $0 \leq b < 1$ 、 $0 \leq c \leq 0.5$ 、 $0 \leq d \leq 0.25$ 及び $(a + b + c + d) = 1$ の関係を満たす数であるが、 c 及び d では同時に 0 ではない。) で表される基本構造を有するオルガノポリシロキサン 0.1～20 重量%を共重合させてなるシリコン変性芳香族ポリカーボネート 1～100 重量%と、(b) 芳香族ポリカーボネート 99～0 重量%とからなる上記オルガノポリシロキサン由来の単位 0.1 重量%以上を含有する樹脂成分 100 重量部に対し、(B) 有機アルカリ金属塩及び/又は有機アルカリ土類金属塩 0～1 重量部を配合してなる難燃性ポリカーボネート樹脂組成物を提供するものである。

which is a feature of the aromatic polycarbonate regarding this technology, is impaired, there is a deficiency that does not escape fact that application is restricted.

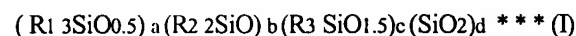
[0004]

[Problems to be Solved by the Invention] As for this invention, under this kind of condition, polycarbonate originally the impact resistance and dimensional stability or other property and transparency which it possesses, furthermore without impairing thermal stability, flame resistance improving, is something which designates that it offers flame-resistant polycarbonate resin composition which at same time can prevent dripping when burning as objective.

[0005]

[Means to Solve the Problems] As for these inventors, In order that flame-resistant polycarbonate resin composition which possesses property whose description above is desirable is developed result of diligent research, Copolymerizing organopolysiloxane which possesses specific basic structure at specified ratio, it consisted of conventional aromatic polycarbonate which is used by silicone-modified aromatic polycarbonate and the case where it becomes those which at same time contain unit of said organopolysiloxane derivation at specified ratio, or, those which in this combine organic alkali metal salt and alkaline earth metal salt at specified ratio, it discovered fact that it can conform to objective. this invention is something which is completed on basis of this knowledge.

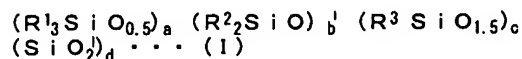
[0006] As for namely, this invention, (A) (a) General Formula (I)



Copolymerizing organopolysiloxane 0.1 to 20 weight % which possesses basic structure which is displayed with (In Formula, R^1 , R^2 and R^3 shows respective carbon number 1 to 12 hydrocarbon group or phenolic hydroxyl group-containing monovalent organic group, but the said phenolic hydroxyl group-containing monovalent organic group at least two exists in one molecule. a , b , c and d is respective 0 a 0.75, 0

$b < 1$, 0 c 0.5, 0 d 0.25 and a quantity which satisfies the relationship of $(a + b + c + d) = 1$, but with c and d it is not a 0 simultaneously.) combining (B) organic alkali metal salt and/or organic alkaline earth metal salt 0 to 1 part by weight vis-a-vis resin component 100 parts by weight which contains unit 0.1 weight% or greater of above-mentioned organopolysiloxane derivation which consists of silicone-modified aromatic polycarbonate 1 to 100 weight % and (b) aromatic polycarbonate 99 to 0 weight % which become, it is something which offers flame-resistant polycarbonate resin

【0007】本発明の樹脂組成物を構成する（A）樹脂成分における（a）成分のシリコン変性芳香族ポリカーボネートは、一般式（I）



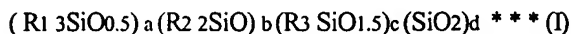
で表される基本構造を有するオルガノポリシロキサンを芳香族ポリカーボネートに共重合させたものである。

【0008】上記一般式（I）において、 R^1 、 R^2 及び R^3 はそれぞれ炭素数 1～12 の炭化水素基又はフェノール性水酸基含有一価有機基を示す。ここで、炭素数 1～12 の炭化水素基としては、例えば炭素数 1～12 のアルキル基、炭素数 2～12 のアルケニル基、炭素数 6～12 のアリール基、炭素数 7～12 のアリールアルキル基などが挙げられる。該アルキル基の具体例としては、メチル基、エチル基、*n*-プロピル基、イソプロピル基、各種ブチル基、各種ヘキシル基、シクロヘキシル基などが、アルケニル基の具体例としては、ビニル基、アリル基、シクロヘキセニル基などが、アリール基の具体例としては、フェニル基、ナフチル基、トリル基などが、アリールアルキル基の具体例としては、ベンジル基、 β -フェネチル基、2-フェニルプロピル基などが挙げられる。これらの中で、特にフェニル基、ビニル基及びメチル基が工業的に好ましい。一方、フェノール性水酸基含有一価有機基としては、例えば 2-（*o*-ヒドロキシフェニル）エチル基、2-（*p*-ヒドロキシフェニル）エチル基、2-（*m*-ヒドロキシフェニル）エチル基、1-（*o*-ヒドロキシフェニル）エチル基、1-（*p*-ヒドロキシフェニル）エチル基、1-（*m*-ヒドロキシフェニル）エチル基、3-（*o*-ヒドロキシフェニル）プロピル基、3-（*p*-ヒドロキシフェニル）プロピル基、2-（*o*-ヒドロキシフェニル）プロピル基、2-（*p*-ヒドロキシフェニル）プロピル基、2-（*m*-ヒドロキシフェニル）プロピル基などが挙げられる。またこれらの基においては、ベンゼン環に適当な置換基、例えばハロゲン原子、アルキル基、アルコキシ基などが導入されていてもよい。このフェノール性水酸基含有一価有機基は、オルガノポリシロキサン一分子中に、少なくとも 2 個存在することが必要であり、特に該フェノール性水酸基含有一価有機基を一分子中に 3 個以上有するオルガノポリシロキサンが好適である。

【0009】次に、 a 、 b 、 c 及び d は、それぞれ $0 \leq a \leq 0.75$ 、 $0 \leq b < 1$ 、 $0 \leq c \leq 0.5$ 、 $0 \leq d \leq 0.25$ 及び $(a + b + c + d) = 1$ の関係を満たす数であり、 a の値としては $0 \sim 0.5$ の範囲が好ましい。 a の値が 0.75 を超えると分子量が低く、揮発性が高くなる傾向がみられる。 b の値は

composition which becomes.

[0007] As for silicone-modified aromatic polycarbonate of component (a) in (A) resin component which forms resin composition of the this invention, General Formula (I)



So it is something which copolymerizes organopolysiloxane which possesses the basic structure which is displayed to aromatic polycarbonate.

[0008] In above-mentioned General Formula (I), R^1 , R^2 and R^3 shows respective carbon number 1 to 12 hydrocarbon group or the phenolic hydroxyl group-containing monovalent organic group. Here, you can list for example carbon number 1 to 12 alkyl group, carbon number 2 to 12 alkenyl group, carbon number 6 to 12 aryl group and carbon number 7 to 12 aryl alkyl group etc as carbon number 1 to 12 hydrocarbon group. As embodiment of said alkyl group, benzyl group, phenethyl group, 2-phenylpropyl group etc you can list phenyl group, naphthyl group, tolyl group etc, as embodiment of aryl alkyl group, methyl group, ethyl group, *n*-propyl group, isopropyl group, various butyl group, various hexyl group, cyclohexyl group etc, as embodiment of alkenyl group, vinyl group, allyl group, cyclohexenyl group etc, as embodiment of aryl group. Among these, especially phenyl group, vinyl group and methyl group are desirable in the industrially. On one hand, you can list for example 2-(*o*-hydroxyphenyl) ethyl group, 2-(*p*-hydroxyphenyl) ethyl group, 2-(*m*-hydroxyphenyl) ethyl group, 1-(*o*-hydroxyphenyl) ethyl group, 1-(*p*-hydroxyphenyl) ethyl group, 1-(*m*-hydroxyphenyl) ethyl group, 3-(*o*-hydroxyphenyl) propyl group, 3-(*p*-hydroxyphenyl) propyl group, 3-(*m*-hydroxyphenyl) propyl group, 2-(*o*-hydroxyphenyl) propyl group, 2-(*p*-hydroxyphenyl) propyl group, 2-(*m*-hydroxyphenyl) propyl group etc as phenolic hydroxyl group-containing monovalent organic group. In addition suitable substituent and for example halogen atom, alkyl group, alkoxy group etc to benzene ring may be introduced regarding these bases. As for this phenolic hydroxyl group-containing monovalent organic group, in organopolysiloxane one molecule, at least two it is necessary, to exist, the especially said phenolic hydroxyl group-containing monovalent organic group 3 or more organopolysiloxane which it possesses is ideal in one molecule.

[0009] Next, a , b , c and d is respective $0 \leq a \leq 0.75$, $0 \leq b < 1$, $0 \leq c \leq 0.5$, $0 \leq d \leq 0.25$ and a quantity which satisfies the relationship of $(a + b + c + d) = 1$, range of 0 to 0.5 is desirable as a value of a . When value of a exceeds 0.75, molecular weight is low, you can see tendency where volatility becomes

0~0.5の範囲が好ましく、1では熱分解性が高くなる。また、cの値が0.5を超えると粘度が高くなり、ゲル化しやすく、dの値が0.25を超えてもゲル化しやすくなる。さらに、c及びdは同時に0ではない。すなわち、 $R_3SiO_{1.5}$ 単位及び/又は SiO_2 単位を必須成分として含有することにより、熱分解性が向上し、難燃性に優れたポリカーボネート樹脂組成物が得られる。c及びdが共に0である場合、シリコン変性芳香族ポリカーボネートが直鎖状となり、熱分解しやすくなって、本発明の目的が十分に達せられない。このオルガノポリシロキサン製造方法については特に制限はなく、従来公知の様々な方法を用いることができる。例えばSi-Hを含有し、かつ $RSiO_{1.5}$ 基(Rは炭素数1~12の炭化水素基)及び/又は SiO_2 基を必須成分とするオルガノハイドロジェンシロキサン、あるいは $HSiO_{1.5}$ 基を必須成分とするオルガノハイドロジェンポリシロキサン、具体的には

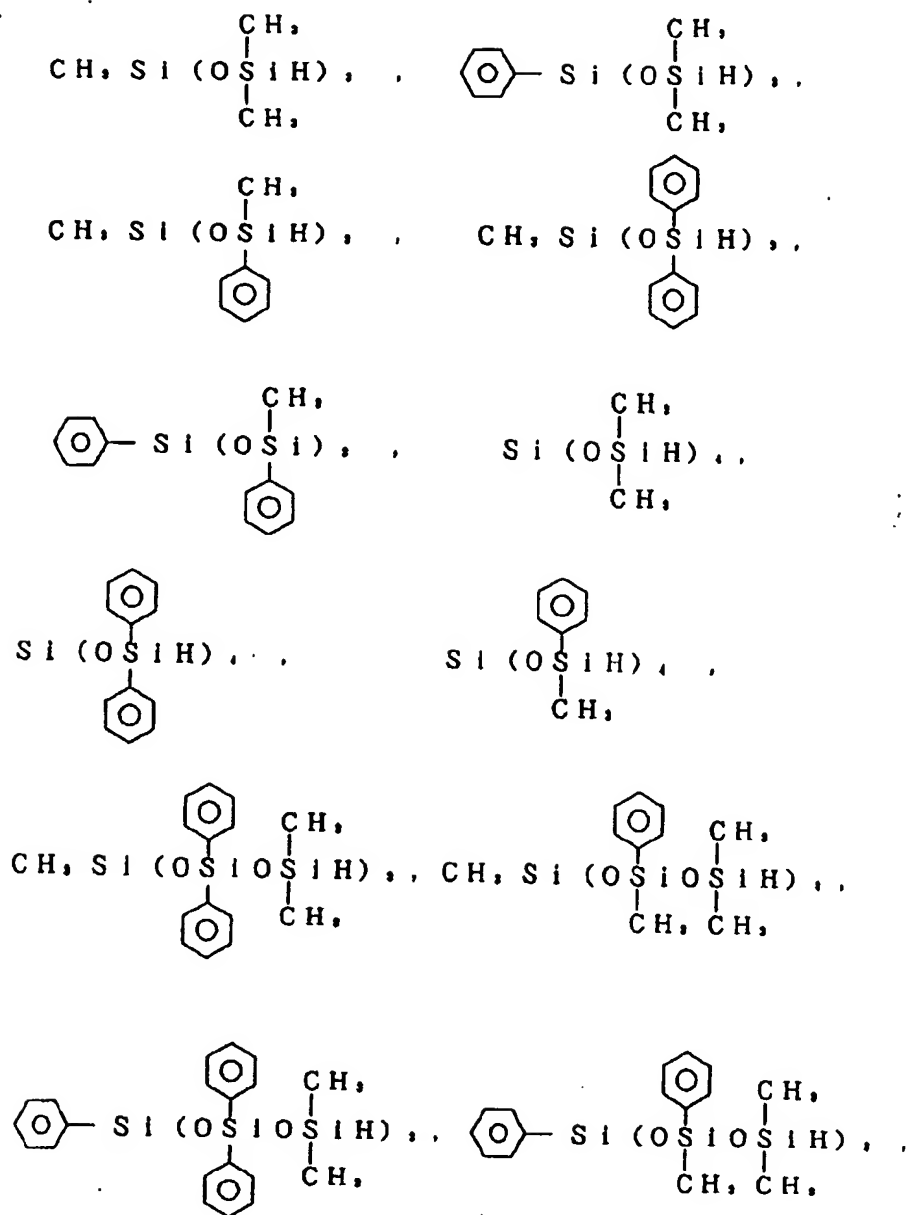
[0010]

high. Value of b range of 0 to 0.5 becomes desirable, with the thermal degradability high. In addition, when value of c exceeds 0.5, viscosity becomes high, gelation becomes easy to do, value of d exceeding 0.25, gelation easy to do. Furthermore, c and d is not 0 simultaneously. thermal degradability improves namely, $R_3SiO_{1.5}$ unit and/or SiO_2 unit as essential component by containing, polycarbonate resin composition which is superior in flame resistance is acquired. When c and d is 0 together, silicone-modified aromatic polycarbonate becomes straight chain, the thermal decomposition becomes easy, to do cannot reach to satisfactory objective of the this invention. Concerning manufacturing method of this organopolysiloxane there is not especially restriction, can use various method of prior public knowledge. organo hydrogen siloxane which contains for example Si-H, at same time designates $RSiO_{1.5}$ basic (As for R carbon number 1 to 12 hydrocarbon group) and/or SiO_2 basis as essential component or organo hydrogen polysiloxane which designates $HSiO_{1.5}$ basis as essential component, concrete

[0010]

[化1] |

[Chemical Formula 1]

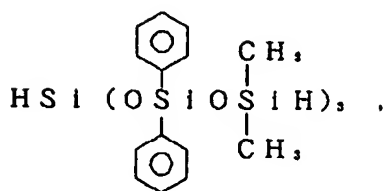
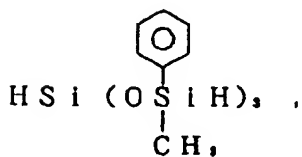
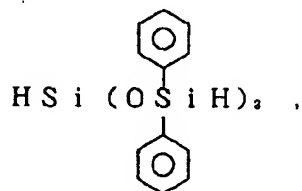
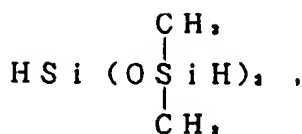
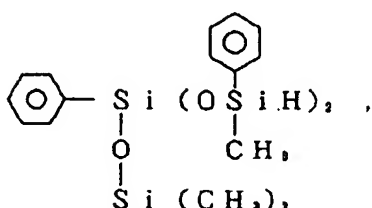
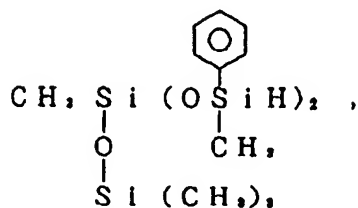
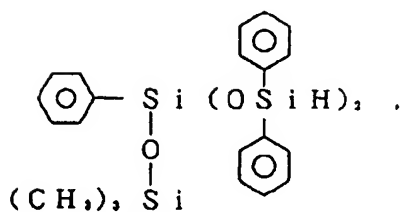
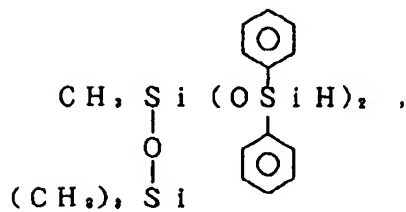
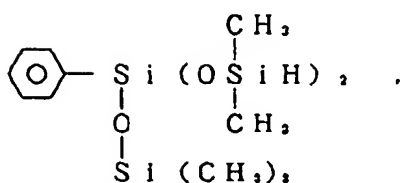
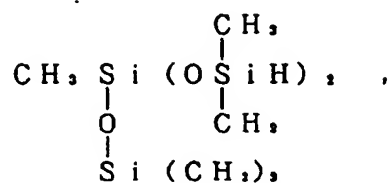


[0011]

[0011]

[化2] I

[Chemical Formula 2]

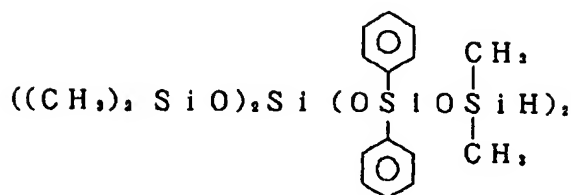
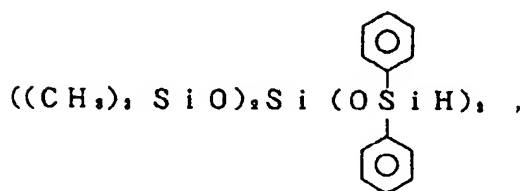
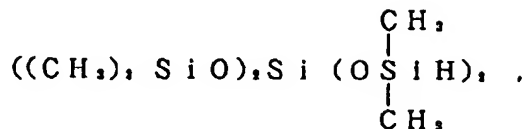
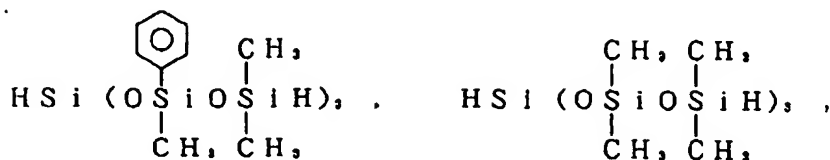


[0012]

[0012]

【化3】 |

[Chemical Formula 3]



【0013】など、不飽和基含有フェノール、具体的には

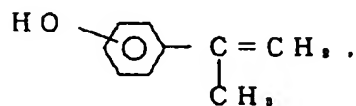
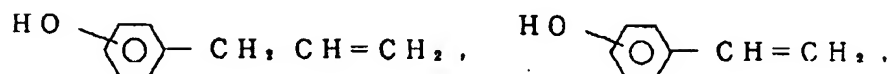
[0013] Such as with, unsaturated group containing phenol, concrete

【0014】

[0014]

【化4】 |

[Chemical Formula 4]



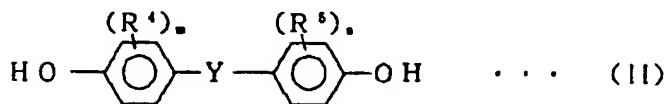
【0015】など、あるいはこれらのフェノールのエーテル化合物とを付加反応させることにより、容易に製造することができる。このようにして得られた前記一般式(1)で表されるオルガノポリシロキサン分子の分子末端は R_3SiO -基で封鎖されていてもよく、シラノール末端でもよい。該(a)成

[0015] It can produce easily such as, or by addition reaction doing etherified product of these phenol. molecule end of organopolysiloxane which is displayed with aforementioned General Formula (1) which it acquires in this way may be done capped chain in R_3SiO -basis, even with silanol

分のシリコン変性芳香族ポリカーボネートは、前記一般式 (I) で表されるオルガノポリシロキサン、及び一般式 (II)

[0016]

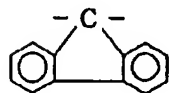
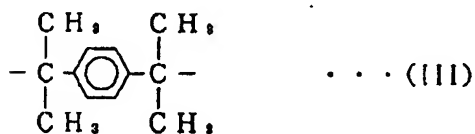
[化5]



[0017] [式中、 R^4 及び R^5 は、それぞれ水素原子、ハロゲン原子（塩素、臭素、フッ素、ヨウ素）又は炭素数 1～8 のアルキル基（例えば、メチル基、エチル基、 n -プロピル基、イソプロピル基、 n -ブチル基、イソブチル基、アミル基、イソアミル基、ヘキシル基など）であり、それらはたがいに同一でも異なってもよい。また R^4 が複数ある場合は複数の R^4 は同一でも異なってもよく、 R^5 が複数ある場合は複数の R^5 は同一でも異なってもよい。 m 及び n は、それぞれ 1～4 の整数である。そして、 Y は、単結合、炭素数 1～8 のアルキレン基又は炭素数 2～8 のアルキリデン基（例えば、メチレン基、エチレン基、プロピレン基、ブチレン基、ペンチレン基、ヘキシレン基、エチリデン基、イソプロピリデン基など）、炭素数 5～15 のシクロアルキレン基又は炭素数 5～15 のシクロアルキリデン基（例えば、シクロペンチレン基、シクロヘキシレン基、シクロペンチリデン基、シクロヘキシリデン基など）、又は $-\text{S}-$ 、 $-\text{SO}-$ 、 $-\text{SO}_2-$ 、 $-\text{O}-$ 、 $-\text{CO}-$ 結合若しくは式 (III) あるいは (III')

[0018]

[化6]



[0019] で表される結合を示す。) で表される二価フェノールと、ホスゲン又は炭酸ジエステル化合物とを反応させることによって製造することができる。すなわち、例えば、塩化メチレンなどの溶媒中において、公知の酸受容体や分子

end is good. As for silicone-modified aromatic polycarbonate of said component (a), are displayed with aforementioned General Formula (I) organopolysiloxane, and General Formula (II) which

[0016]

[Chemical Formula 5]

[0017] (In Formula, R^4 and R^5 is respective hydrogen atom, halogen atom (chlorine, bromine, fluorine, iodine) or carbon number 1 to 8 alkyl group (Such as for example methyl group, ethyl group, n -propyl group, isopropyl group, n -butyl group, isobutyl group, amyl group, isoamyl group, hexyl group), those may be being mutually same, differing. In addition when R^4 is a plural, as for R^4 of plural when identical or different and R^5 is a plural, R^5 of plural may be being same, differing. m and n is integer of respective 1 to 4. And, as for Y , single bond, carbon number 1 to 8 alkylene group or carbon number 2 to 8 alkylidene group (Such as for example methylene group, ethylene group, propylene group, butylene group, pentylene group, hexylene group, ethylidene group, isopropylidene group), carbon number 5 to 15 cycloalkylene group or carbon number 5 to 15 cycloalkylidene group (Such as for example cyclopentylene group, cyclohexylene group, cyclopentylidene group, cyclohexylidene group), or $-\text{S}-$, $-\text{SO}-$, $-\text{SO}_2-$, $-\text{O}-$, $-\text{CO}-$ bond or Formula (III) or (III')

[0018]

[Chemical Formula 6]

[0019] So connection which is displayed is shown.) With it can produce with bivalent phenol and phosgene or dicarbonate compound which are displayed by reacting. It is produced transesterification etc of carbonate precursor like diphenyl

量調節剤の存在下、オルガノポリシロキサン及び二価フェノールとホスゲンのようなカーボネート前駆体との反応により、あるいはオルガノポリシロキサン及び二価フェノールとジフェニルカーボネートのようなカーボネート前駆体とのエステル交換反応などによって製造される。あるいは、予め二価フェノールとホスゲンのようなカーボネート前駆体とによりポリカーボネートオリゴマーを調製しておき、このオリゴマーとオルガノポリシロキサンと分子量調節剤と場合により二価フェノールとを、塩化メチレンなどの溶媒中において、公知の酸受容体の存在下に反応させることにより、製造することもできる。

【0020】ここで、前記一般式(II)で表わされる二価フェノールとしては、様々なものがあるが、特に、2, 2-ビス(4-ヒドロキシフェニル)プロパン〔通称:ビスフェノールA〕が好適である。ビスフェノールA以外の二価フェノールとしては、例えば、ビス(4-ヒドロキシフェニル)メタン; ビス(4-ヒドロキシフェニル)フェニルメタン; ビス(4-ヒドロキシフェニル)ナフチルメタン; ビス(4-ヒドロキシフェニル)- (4-イソプロピルフェニル)メタン; ビス(3, 5-ジクロロ-4-ヒドロキシフェニル)メタン; ビス(3, 5-ジメチル-4-ヒドロキシフェニル)メタン; 1, 1-ビス(4-ヒドロキシフェニル)エタン; 1-ナフチル-1, 1-ビス(4-ヒドロキシフェニル)エタン; 1-フェニル-1, 1-ビス(4-ヒドロキシフェニル)エタン; 1, 2-ビス(4-ヒドロキシフェニル)エタン; 2-メチル-1, 1-ビス(4-ヒドロキシフェニル)プロパン; 2, 2-ビス(3, 5-ジメチル-4-ヒドロキシフェニル)プロパン; 1-エチル-1, 1-ビス(4-ヒドロキシフェニル)プロパン; 2, 2-ビス(3, 5-ジクロロ-4-ヒドロキシフェニル)プロパン; 2, 2-ビス(3, 5-ジブromo-4-ヒドロキシフェニル)プロパン; 2, 2-ビス(3-クロロ-4-ヒドロキシフェニル)プロパン; 2, 2-ビス(3-メチル-4-ヒドロキシフェニル)プロパン; 1, 1-ビス(4-ヒドロキシフェニル)ブタン; 2, 2-ビス(4-ヒドロキシフェニル)ブタン; 1, 4-ビス(4-ヒドロキシフェニル)ブタン; 2, 2-ビス(4-ヒドロキシフェニル)ペンタン; 4-メチル-2, 2-ビス(4-ヒドロキシフェニル)ペンタン; 2, 2-ビス(4-ヒドロキシフェニル)ヘキサン; 4, 4-ビス(4-ヒドロキシフェニル)ヘブタン; 2, 2-ビス(4-ヒドロキシフェニル)ノナン; 1, 10-ビス(4-ヒドロキシフェニル)デカン; 1, 1-ビス(4-ヒドロキシフェニル)-3, 3, 5-トリメチルシクロヘキサン; 2, 2-ビス(4-ヒドロキシフェニル)-1, 1, 1, 3, 3, 3-ヘキサフルオロプロパンなどのジヒドロキシジアリールアルカン類、1, 1-ビス(4-ヒドロキシフェニル)シクロヘキサン; 1, 1-ビス(3, 5-ジクロロ-4-ヒドロキシフェニル)シクロヘキサン; 1, 1-ビス(4-ヒドロキシフェニル)シクロデカンなどのジヒドロキシジアリールシクロアルカン類、ビス(4-ヒドロキシフェニル)スルホン

carbonate in in the namely, for example methylene chloride or other solvent, acid acceptor of public knowledge and under existing of molecular weight regulator, with the reaction with organopolysiloxane and bivalent phenol and carbonate precursor like thephosgene, or by organopolysiloxane and bivalent phenol and. Or, it manufactures polycarbonate oligomer beforehand with with bivalent phenol, and the carbonate precursor like phosgene it does also that it produces by reacting under existing of acid acceptor of public knowledge this oligomer and organopolysiloxane and the molecular weight regulator and bivalent phenol, in in methylene chloride or other solvent, with when.

[0020] Here, there are various ones as bivalent phenol which is displayed with the aforementioned General Formula (II), but especially, 2,2 - bis (4 - hydroxyphenyl) propane (common name : bisphenol A) is ideal. As bivalent phenol other than bisphenol A, for example bis (4 - hydroxyphenyl) methane ; bis (4 - hydroxyphenyl) phenyl methane ; bis (4 - hydroxyphenyl) naphthyl methane ; bis (4 - hydroxyphenyl) - (4 - isopropyl phenyl) methane ; bis (3,5-di chloro - 4 - hydroxyphenyl) methane ; bis (3,5-di methyl - 4 - hydroxyphenyl) methane ; 1,1 - bis (4 - hydroxyphenyl) ethane ; 1 - naphthyl - 1,1 - bis (4 - hydroxyphenyl) ethane ; 1 - phenyl - 1,1 - bis (4 - hydroxyphenyl) ethane ; 1,2 - bis (4 - hydroxyphenyl) ethane ; 2 - methyl - 1,1 - bis (4 - hydroxyphenyl) propane ; 2,2 - bis (3,5-di methyl - 4 - hydroxyphenyl) propane ; 1 - ethyl - 1,1 - bis (4 - hydroxyphenyl) propane ; 2,2 - bis (3,5-di chloro - 4 - hydroxyphenyl) propane ; 2,2 - bis (3,5-di bromo - 4 - hydroxyphenyl) propane ; 2,2 - bis (3-chloro - 4 - hydroxyphenyl) propane ; 2,2 - bis (3 - methyl - 4 - hydroxyphenyl) propane ; 2,2 - bis (3 - fluoro - 4 - hydroxyphenyl) propane ; 1,1 - bis (4 - hydroxyphenyl) butane ; 2,2 - bis (4 - hydroxyphenyl) butane ; 1,4 - bis (4 - hydroxyphenyl) butane ; 2,2 - bis (4 - hydroxyphenyl) pentane ; 4 - methyl - 2,2 - bis (4 - hydroxyphenyl) pentane ; 2,2 - bis (4 - hydroxyphenyl) hexane ; 4,4 - bis (4 - hydroxyphenyl) heptane ; 2,2 - bis (4 - hydroxyphenyl) nonane ; 1,10 - bis (4 - hydroxyphenyl) decane ; the 1,1 - bis (4 - hydroxyphenyl) - 3,3, 5 - trimethylcyclohexane ; 2,2 - bis (4 - hydroxyphenyl) - 1,1,1, 3,3,3 - hexafluoropropane or other dihydroxy diaryl alkanes and 1,1 - bis (4 - hydroxyphenyl) cyclohexane ; 1,1 - bis (3,5-di chloro - 4 - hydroxyphenyl) cyclohexane ; 1,1 - bis (4 - hydroxyphenyl) cyclodecane or other dihydroxy diaryl cycloalkane and the bis (4 - hydroxyphenyl) sulfone ; bis (3,5-di methyl - 4 - hydroxyphenyl) sulfone ; bis (3-chloro - 4 - hydroxyphenyl) sulfone or other dihydroxy diaryl sulfone , bis (4 - hydroxyphenyl) ether ; bis (3,5-di methyl - 4 - hydroxyphenyl) ether or other dihydroxy diaryl ethers , 4, 4'- di hydroxy benzophenone ; 3, 3', 5, 5' - tetramethyl - 4, 4'- di hydroxy benzophenone or other dihydroxy diaryl ketones , bis (4 - hydroxyphenyl) sulfide ; bis (3 - methyl - 4 -

；ビス（３，５－ジメチル－４－ヒドロキシフェニル）スルホン；ビス（３－クロロ－４－ヒドロキシフェニル）スルホンなどのジヒドロキシジアリールスルホン類、ビス（４－ヒドロキシフェニル）エーテル；ビス（３，５－ジメチル－４－ヒドロキシフェニル）エーテルなどのジヒドロキシジアリールエーテル類、４，４’－ジヒドロキシベンゾフェノン；３，３’，５，５’－テトラメチル－４，４’－ジヒドロキシベンゾフェノンなどのジヒドロキシジアリールケトン類、ビス（４－ヒドロキシフェニル）スルフィド；ビス（３－メチル－４－ヒドロキシフェニル）スルフィド；ビス（３，５－ジメチル－４－ヒドロキシフェニル）スルフィドなどのジヒドロキシジアリールスルフィド類、ビス（４－ヒドロキシフェニル）スルホキッドなどのジヒドロキシジアリールスルホキッド類、４，４’－ジヒドロキシフェニルなどのジヒドロキシフェニル類、９，９－ビス（４－ヒドロキシフェニル）フルオレンなどのジヒドロキシアリールフルオレン類などが挙げられる。また、該一般式（Ⅱ）で表される二価フェノール類以外に、ヒドロキノン、レゾルシノール、メチルヒドロキノンなどのジヒドロキシベンゼン類、１，５－ジヒドロキシナフタレン；２，６－ジヒドロキシナフタレンなどのジヒドロキシナフタレン類などが挙げられる。これらの二価フェノールは、それぞれ単独で用いてもよく、二種以上を組合わせて用いてもよい。

【００２１】また、炭酸ジエステル化合物としては、ジフェニルカーボネートなどのジアリールカーボネートやジメチルカーボネート、ジエチルカーボネートなどのジアルキルカーボネートが挙げられる。そして、分子量調節剤としては、通常、ポリカーボネートの重合に用いられるものでよく、各種のものを用いることができる。具体的には、一価フェノールとして、例えば、フェノール、ｐ－クレゾール、ｐ－tert－ブチルフェノール、ｐ－tert－オクチルフェノール、ｐ－クミルフェノール、プロモフェノール、トリプロモフェノール、ノニルフェノールなどが挙げられる。

【００２２】この（ａ）成分のシリコン変性芳香族ポリカーボネートにおいては、前記一般式（Ⅰ）で表されるオルガノポリシロキサンの共重合量は０．１～２０重量％の範囲にあることが必要である。この共重合量が０．１重量％未満では目標とする難燃性（ＵＶ９４，Ｖ－０）が得られにくく、また２０重量％を超えると、得られるシリコン変性芳香族ポリカーボネートがゲル化する傾向がみられ、所望の成形品が得られにくい。難燃性及びゲル化抑制の面から、好ましい共重合量は０．３～１５重量％の範囲であり、特に０．３～１０重量％の範囲が好適である。

【００２３】さらに、このシリコン変性芳香族ポリカーボネートは二種以上のシリコン変性芳香族ポリカーボネートの混合物であってもよい。そして、該シリコン変性芳香族ポリカーボネートは、機械的強度及び成形性の点から、その粘度平均分子量が１０，０００～１００，０００のものが好まし

hydroxyphenyl) sulfide; the bis (3,5-di methyl - 4 - hydroxyphenyl) sulfide or other dihydroxy diaryl sulfides, bis (4 - hydroxyphenyl) sulfoxide or other dihydroxy diaryl sulfoxide, 4,4'-dihydroxy biphenyl or other dihydroxy biphenyl and 9,9 - bis (4 - hydroxyphenyl) fluorene or other dihydroxy aryl fluorene etc are listed. In addition, other than bivalent phenol which are displayed with said General Formula (II), you can list hydroquinone, resorcinol, methyl hydroquinone or other dihydroxybenzenes and 1,5-di hydroxy naphthalene; 2,6-di hydroxy naphthalene or other dihydroxy naphthalene etc. It is possible to use these bivalent phenol, respectively with alone, combining 2 kinds or more to use it is possible.

[0021] In addition, you can list diphenyl carbonate or other diaryl carbonate and dimethyl carbonate, diethyl carbonate or other dialkyl carbonate as carbonate diester compound. And, as molecular weight regulator, usually, it is possible to be something which is used for polymerization of polycarbonate, various ones can use. Concretely, you can list for example phenol, p - cresol, p - tert-butyl phenol, p - tert - octylphenol, p - cumyl phenol, bromophenol, tribromo phenol, nonyl phenol etc as monohydric phenol.

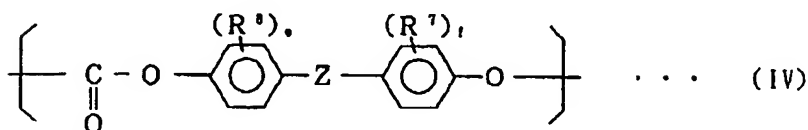
[0022] Regarding silicone-modified aromatic polycarbonate of this component (a), as for amount of copolymerization of organopolysiloxane which is displayed with aforementioned General Formula (I) it is necessary to be range of 0.1 to 20 weight %. This amount of copolymerization is difficult to be acquired under 0.1 weight % flame resistance (UV94, V - 0) which is made goal, in addition when it exceeds 20 weight %, the tendency which gelation is done you can see silicone-modified aromatic polycarbonate which is acquired, desired molded article is difficult to be acquired. From aspect of flame resistance and gelation suppression, desirable amount of copolymerization is range of 0.3 to 15 weight %, range of especially 0.3 to 10 weight % is ideal.

[0023] Furthermore, this silicone-modified aromatic polycarbonate may be blend of silicone-modified aromatic polycarbonate of 2 kinds or more. And, as for said silicone-modified aromatic polycarbonate, from point of mechanical strength and moldability, the viscosity average molecular weight those of 10,

く、特に 13,000~40,000 のものが好適である。本発明の樹脂組成物においては、(A) 樹脂成分として、前記 (a) 成分のシリコン変性芳香族ポリカーボネートのみを用いてもよく、またこの (a) 成分と、(b) 成分として通常の芳香族ポリカーボネートとを併用してもよい。この (b) 成分の芳香族ポリカーボネートとしては様々なものがあり、好ましくは一般式 (IV)

[0024]

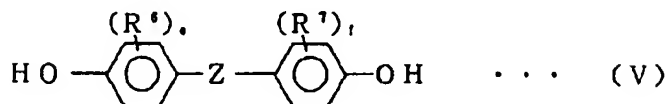
[化7]



[0025] (式中、 R^6 、 R^7 、 Z 、 e 及び f は、それぞれ前記一般式 (II) における R^4 、 R^5 、 Y 、 m 及び n と同じである。) で表される構造単位を含む重合体を挙げることができる。この芳香族ポリカーボネートは、一般式 (V)

[0026]

[化8]



[0027] (式中、 R^6 、 R^7 、 Z 、 e 及び f は前記と同じである。) で表される二価フェノールとホスゲン又は炭酸ジエステル化合物とを反応させることによって容易に製造することができるものである。すなわち、例えば、塩化メチレンなどの溶媒中において、公知の酸受容体や分子量調節剤の存在下、二価フェノールとホスゲンのようなカーボネート前駆体との反応により、あるいは二価フェノールとジフェニルカーボネートのようなカーボネート前駆体とのエステル交換反応などによって製造される。

[0028] ここで、上記一般式 (V) で表される二価フェノールとしては、前記一般式 (II) で表される二価フェノールの説明において例示したものと同一ものを挙げることができる。また、該一般式 (V) で表される二価フェノール以外に、ヒドロキノン、レゾルシノール、メチルヒドロキノンなどのジヒドロキシベンゼン類、1,5-ジヒドロキシナフタレン; 2,6-ジヒドロキシナフタレンなどのジヒドロキシナフタレン類などが挙げられる。これらの二価フェノールは

000 to 100,000 is desirable, those of especially 13,000 to 40,000 ideal. Regarding resin composition of this invention, as (A) resin component, making use of only the silicone-modified aromatic polycarbonate of aforementioned component (a) it is good, it is possible to jointly use with conventional aromatic polycarbonate in addition as this component (a) and component (b). There are various ones as aromatic polycarbonate of this component (b), preferably General Formula (IV)

[0024]

[Chemical Formula 7]

[0025] Polymer which includes structural unit which is displayed with (In Formula, as for R^6 , R^7 , Z , e and f , it is same as R^4 , R^5 , Y , m and n in the respective aforementioned General Formula (II).) can be listed. As for this aromatic polycarbonate, General Formula (V)

[0026]

[Chemical Formula 8]

[0027] It is something which can be produced with bivalent phenol and phosgene or dicarbonate compound which are displayed with (In Formula, R^6 , R^7 , Z , e and f is same as description above.) easily by reacting. It is produced transesterification etc of carbonate precursor like diphenyl carbonate in the namely, for example methylene chloride or other solvent, acid acceptor of public knowledge and under existing of molecular weight regulator, with the reaction with bivalent phenol and carbonate precursor like phosgene, or by the bivalent phenol and.

[0028] Same ones as those which were illustrated at time of explaining the bivalent phenol which is displayed with aforementioned General Formula (II) here, as the bivalent phenol which is displayed with above-mentioned General Formula (V), can be listed. In addition, other than bivalent phenol which is displayed with said General Formula (V), you can list hydroquinone, resorcinol, methyl hydroquinone or other dihydroxybenzenes and 1,5-dihydroxy naphthalene; 2,6-

、それぞれ単独で用いてもよく、二種以上を組み合わせて用いてもよい。さらに、炭酸ジエステル化合物及び分子量調節剤としては、前記 (a) 成分のシリコン変性芳香族ポリカーボネートの製造について説明した際に例示したものと同一ものを挙げることができる。

【0029】さらに、本発明で用いる (b) 成分の芳香族ポリカーボネート樹脂は、二種以上の芳香族ポリカーボネートの混合物であってもよい。そして、該芳香族ポリカーボネートは、機械的強度及び成形性の点から、その粘度平均分子量が 10,000~100,000 のものが好ましく、特に 13,000~40,000 のものが好適である。また、この (b) 成分の芳香族ポリカーボネートには、必要に応じて、分岐ポリカーボネートを含有させることができる。

【0030】上記分岐ポリカーボネートを得るために用いられる分岐剤としては、例えば、フロログルシン、メリト酸、トリメリト酸、トリメリト酸クロリド、無水トリメリト酸、没食子酸、没食子酸 *n*-プロピル、プロトカテク酸、ピロメリト酸、ピロメリト酸二無水物、 α -レゾルシン酸、 β -レゾルシン酸、レゾルシンアルデヒド、トリメチルクロリド、イサチンビス (o-クレゾール)、トリメチルトリクロリド、4-クロロホルミルフタル酸無水物、ベンゾフェノンテトラカルボン酸；2, 4, 4'-トリヒドロキシベンゾフェノン；2, 2', 4, 4'-テトラヒドロキシベンゾフェノン；2, 4, 4'-トリヒドロキシフェニルエーテル；2, 2', 4, 4'-テトラヒドロキシフェニルエーテル；2, 4, 4'-トリヒドロキシジフェニル-2-プロパン；2, 2'-ビス (2, 4-ジヒドロキシ) プロパン；2, 2', 4, 4'-テトラヒドロキシジフェニルメタン；2, 4, 4'-トリヒドロキシジフェニルメタン；1- [α -メチル- α -(4'-ジヒドロキシフェニル) エチル]-3- [α' , α' -ビス (4"-ヒドロキシフェニル) エチル] ベンゼン；1- [α -メチル- α -(4'-ジヒドロキシフェニル) エチル]-4- [α' , α' -ビス (4"-ヒドロキシフェニル) エチル] ベンゼン； α , α' , α' -トリス (4-ヒドロキシフェニル)-1, 3, 5-トリイソプロピルベンゼン；2, 6-ビス (2-ヒドロキシ-5'-メチルベンジル)-4-メチルフェノール；4, 6-ジメチル-2, 4, 6-トリス (4'-ヒドロキシフェニル)-2-ヘプタン；1, 3, 5-トリス (4'-ヒドロキシフェニル) ベンゼン；1, 1, 1-トリス (4-ヒドロキシフェニル) エタン；2, 2-ビス [4, 4-ビス (4'-ヒドロキシフェニル) シクロヘキシル] プロパン；2, 6-ビス (2'-ヒドロキシ-5'-イソプロピルベンジル)-4-イソプロピルフェノール；ビス [2-ヒドロキシ-3- (2'-ヒドロキシ-5'-メチルベンジル)-5-メチルフェニル] メタン；ビス [2-ヒドロキシ-3- (2'-ヒドロキシ-5'-イソプロピルベンジル)-5-メチル

di hydroxy naphthalene or other dihydroxy naphthalene etc. It is possible to use these bivalent phenol, respectively with alone, combining 2 kinds or more to use it is possible. Furthermore, as carbonate diester compound and molecular weight regulator, same ones as those which were illustrated occasion where you explain concerning production of silicone-modified aromatic polycarbonate of aforementioned component (a) can be listed.

[0029] Furthermore, aromatic polycarbonate resin of component (b) which is used with this invention may be blend of aromatic polycarbonate of 2 kinds or more. And, as for said aromatic polycarbonate, from point of mechanical strength and moldability, the viscosity average molecular weight those of 10,000 to 100,000 is desirable, those of especially 13,000 to 40,000 ideal. In addition, according to need and branched polycarbonate can be contained in aromatic polycarbonate of this component (b).

[0030] As branching agent which is used in order to obtain above-mentioned branched polycarbonate, for example phloroglucinol, mellitic acid, trimellitic acid, trimellitic acid chloride, anhydride trimellitic acid, gallic acid, gallic acid *n*-propyl, protocatechuic acid, pyromellitic acid, pyromellitic acid dianhydride, -resorcinol acid, -resorcinol acid, resorcinol aldehyde, trimethyl chloride, isatin bis (o-cresol), trimethyl tri chloride, 4-chloro formyl phthalic acid anhydride, benzophenone tetracarboxylic acid; 2,4,4'-trihydroxy benzophenone; 2,2',4,4'-tetrahydroxy benzophenone; 2,4,4'-trihydroxy phenyl ether; 2,2',4,4'-tetrahydroxy phenyl ether; 2,4,4'-trihydroxy biphenyl-2-propane; 2,2'-bis (2,4-di hydroxy) propane; 2,2',4,4'-tetrahydroxy diphenylmethane; 2,4,4'-trihydroxy diphenylmethane; 1-(4'-methyl-(4'-di hydroxyphenyl) ethyl)-3-(4'-methyl-(4'-hydroxyphenyl) ethyl) benzene; 1-(4'-methyl-(4'-di hydroxyphenyl) ethyl)-4-(4'-methyl-(4'-hydroxyphenyl) ethyl) benzene; 1,3,5-tri isopropyl benzene; 2,6-bis (2-hydroxy-5'-methylbenzyl)-4-methyl phenol; 4,6-di methyl-2,4,6-tris (4'-hydroxyphenyl)-2-heptene; 4,6-di methyl-2,4,6-tris (4'-hydroxyphenyl)-2-heptane; 1,3,5-tris (4'-hydroxyphenyl) benzene; the 1,1,1-tris (4'-hydroxyphenyl) ethane; 2,2-bis (4,4-bis (4'-hydroxyphenyl) cyclohexyl) propane; 2,6-bis (2'-hydroxy-5'-isopropyl benzyl)-4-isopropyl phenol; bis (2-hydroxy-3-(2'-hydroxy-5'-methylbenzyl)-5-methylphenyl) methane; bis (2-hydroxy-3-(2'-hydroxy-5'-isopropyl benzyl)-5-methylphenyl) methane; tetrakis (4-hydroxyphenyl) methane; tris (4-hydroxyphenyl) phenyl methane; 2',4',7-trihydroxy flavin; 2,4,4-trimethyl-2',4',7-trihydroxy flavin; 1,3-bis (2',4'-di hydroxyphenyl isopropyl) benzene; you can list tris (4'-hydroxyphenyl)-any -s-triazine etc.

フェニル]メタン; テトラキス(4-ヒドロキシフェニル)メタン; トリス(4-ヒドロキシフェニル)フェニルメタン; 2', 4', 7-トリヒドロキシフラバン; 2, 4, 4'-トリメチル-2', 4', 7-トリヒドロキシフラバン; 1, 3-ビス(2', 4'-ジヒドロキシフェニル)イソプロピル)ベンゼン; トリス(4'-ヒドロキシフェニル)-アミル-s-トリアジンなどが挙げられる。

[0031] この他、(b)成分の芳香族ポリカーボネートとしては、例えば、アジピン酸、ピメリン酸、スベリン酸、アゼライン酸、セバシン酸、デカンジカルボン酸などの直鎖状脂肪族二価カルボン酸を共重合モノマーとする共重合体を用いることもできる。本発明の樹脂組成物においては、(A)樹脂成分として、(a)シリコーン変性芳香族ポリカーボネート1~100重量%と(b)芳香族ポリカーボネート99~0重量%とからなるものが用いられるが、この樹脂成分中の前記一般式(I)で表されるオルガノポリシロキサン由来の単位の含有量は0.1重量%以上であることが必要であり、その上限は通常は20重量%である。この含有量が0.1重量%未満では目標とする難燃性(UL94, V-0)が得られにくい。また20重量%を超えるとその量の割には難燃性の向上効果が十分に認められない。難燃性及び他の物性の面から、好ましい含有量は0.3~15重量%の範囲であり、特に0.3~10重量%の範囲が好適である。

[0032] 本発明の樹脂組成物においては、難燃性をさらに向上させるために、所望により、(B)成分として有機アルカリ金属塩及び/又は有機アルカリ土類金属塩が用いられる。この有機アルカリ金属塩やアルカリ土類金属塩としては、各種のものがあるが、少なくとも一つの炭素原子を有する有機酸又は有機酸エステルのアルカリ金属塩やアルカリ土類金属塩である。ここで、有機酸又は有機酸のエステルは、有機スルホン酸、有機カルボン酸、有機リン酸エステルなどである。一方、アルカリ金属は、ナトリウム、カリウム、リチウム、セシウムなど、またアルカリ土類金属は、マグネシウム、カルシウム、ストロンチウム、バリウムなどである。したがって、有機アルカリ金属塩やアルカリ土類金属塩としては、有機スルホン酸、有機リン酸エステル、有機カルボン酸などのアルカリ金属の塩、あるいはアルカリ土類金属の塩である。特に、ナトリウム、カリウム、セシウムの塩が好ましく用いられる。また、その有機酸の塩は、フッ素、塩素、臭素のようなハロゲンが置換されていてもよい。

[0033] 上記各種の有機アルカリ金属塩やアルカリ土類金属塩の中では、例えば、有機スルホン酸の場合、一般式(VI)



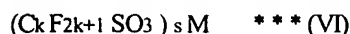
(式中、kは1~10の整数を示し、Mはリチウム、ナトリ

[0031] In addition, it is possible also to use copolymer which designates the for example adipic acid, pimelic acid, suberic acid, azelaic acid, sebacic acid, decanedicarboxylic acid or other straight chain aliphatic divalent carboxylic acid as copolymer monomer as aromatic polycarbonate of component (b).

Regarding resin composition of this invention, it can use (a) silicone-modified aromatic polycarbonate 1 to 100 weight % and those which consist of (b) aromatic polycarbonate 99 to 0 weight %, as (A) resin component, but as for content of unit of organopolysiloxane derivation which is displayed with the aforementioned General Formula (I) in this resin component it is necessary, to be a 0.1 weight % or greater, the upper limit is 20 weight % usually. This content is difficult to be acquired under 0.1 weight % flame resistance (UL94, V-0) which is made goal. In addition when it exceeds 20 weight %, in dividing quantity it cannot recognize improved effect of flame resistance in satisfactory. From aspect of flame resistance and other property, desirable content is range of 0.3 to 15 weight %, range of especially 0.3 to 10 weight % is ideal.

[0032] Regarding resin composition of this invention, it can use organic alkali metal salt and/or organic alkaline earth metal salt furthermore in order to improve, with desire, flame resistance as (B) component. As this organic alkali metal salt and alkaline earth metal salt, there are various ones, but it is alkali metal salt and a alkaline earth metal salt of organic acid or organic acid ester which possesses carbon atom of at least one. Here, ester of organic acid or organic acid is organic sulfonic acid, organic carboxylic acid, organic phosphate ester etc. On one hand, as for alkali metal, sodium, potassium, lithium, cesium etc, in addition as for the alkaline earth metal, it is a magnesium, calcium, strontium, barium etc. Therefore, as organic alkali metal salt and alkaline earth metal salt, it is a salt of organic sulfonic acid, organic phosphate ester, organic carboxylic acid or other alkali metal, or a salt of alkaline earth metal. Especially, it can use salt of sodium, potassium, cesium desirably. In addition, as for salt of organic acid, halogen like fluorine, chlorine, bromine the optionally substitutable.

[0033] Above-mentioned various organic alkali metal salt and in alkaline earth metal salt, in case of for example organic sulfonic acid, General Formula (VI)



It can use alkali metal salt and alkaline earth metal salt of perflu

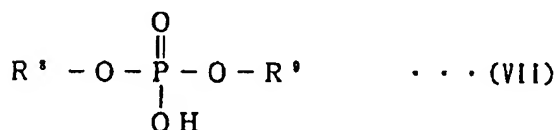
ウム、カリウム、セシウムなどのアルカリ金属、又はマグネシウム、カルシウム、ストロンチウム、バリウムなどのアルカリ土類金属を示し、sはMの原子価を示す。)で表されるパーフルオロアルカンスルホン酸のアルカリ金属塩やアルカリ土類金属塩が好ましく用いられる。これらの化合物としては、例えば、特公昭47-40445号公報に記載されているものがこれに該当する。

[0034] 上記一般式(VI)において、パーフルオロアルカンスルホン酸としては、例えば、パーフルオロメタンスルホン酸、パーフルオロエタンスルホン酸、パーフルオロプロパンスルホン酸、パーフルオロブタンスルホン酸、パーフルオロメチルブタンスルホン酸、パーフルオロヘキサンスルホン酸、パーフルオロヘプタンスルホン酸、パーフルオロオクタンスルホン酸などが挙げられ、特に、これらのカリウム塩が好ましく用いられる。その他、2,5-ジクロロベンゼンスルホン酸; 2,4,5-トリクロロベンゼンスルホン酸; ジフェニルスルホン-3-スルホン酸; ジフェニルスルホン-3,3'-ジスルホン酸; ナフタレントリスルホン酸などの有機スルホン酸のアルカリ金属塩やアルカリ土類金属塩などが挙げられる。

[0035] また、有機カルボン酸としては、例えば、パーフルオロギ酸、パーフルオロメタンカルボン酸、パーフルオロエタンカルボン酸、パーフルオロプロパンカルボン酸、パーフルオロブタンカルボン酸、パーフルオロメチルブタンカルボン酸、パーフルオロヘキサカルボン酸、パーフルオロヘプタンカルボン酸、パーフルオロオクタカルボン酸などが挙げられ、これら有機カルボン酸のアルカリ金属塩やアルカリ土類金属塩が用いられる。アルカリ金属やアルカリ土類金属は前記と同じである。さらに、有機リン酸エステルとしては、一般式(VII)

[0036]

[化9]



[0037] (式中、R⁸及びR⁹は、それぞれハロゲン置換されている若しくは置換されていないアルキル基又はアリール基を示し、それらはたがい同一であっても異なってもよく、また直接又はアルキレン基を介して結合していてもよいし、1個の縮合環を形成していてもよい。)で表される化合物が好ましく挙げられ、上記一般式(VII)における水酸基の水素原子をアルカリ金属やアルカリ土類金属に置換した化合物が用いられる。このような有機リン酸エステルのアルカリ金属塩やアルカリ土類金属塩としては、例えばジ(p-tert-ブチルフェニル)リン酸エステルのアルカリ金属塩やアルカリ土類金属塩、ジ(p-クロミルフェニル)リン酸エス

oroalkylsulfonic acid which is displayed with (In Formula, k shows integer of 1 to 10, M shows the lithium, sodium, potassium, cesium or other alkali metal, or magnesium, calcium, strontium, barium or other alkaline earth metal, s shows atomic valency of the M.) desirably. As these compound, those which are stated in for example Japan Examined Patent Publication Sho 47 - 40445 disclosure correspond to this.

[0034] In above-mentioned General Formula (VI), as perfluoro alkylsulfonic acid, you can list for example perfluoro methane sulfonic acid, perfluoroethane sulfonic acid, perfluoro propane sulfonic acid, perfluoro butane sulfonic acid, perfluoro methylbutane sulfonic acid, perfluoro hexane sulfonic acid, perfluoro heptane sulfonic acid, perfluoro octane sulfonic acid, etc especially, can use these potassium salt desirably. In addition, 2,5-di chlorobenzene sulfonic acid; 2,4,5 - trichlorobenzene sulfonic acid; diphenylsulfone - 3 - sulfonic acid; diphenylsulfone - 3, 3'-di sulfonic acid; you can list the alkali metal salt and alkaline earth metal salt etc of naphthalene trisulfonic acid or other organic sulfonic acid.

[0035] In addition, you can list for example perfluoro formic acid, perfluoro methane carboxylic acid, perfluoroethane carboxylic acid, perfluoro propane carboxylic acid, perfluoro butane carboxylic acid, perfluoro methylbutane carboxylic acid, perfluoro hexane carboxylic acid, perfluoro heptane carboxylic acid, perfluoro octane carboxylic acid etc as organic carboxylic acid, can use the alkali metal salt and alkaline earth metal salt of these organic carboxylic acid. alkali metal or alkaline earth metal is same as description above. Furthermore, as organic phosphate ester, General Formula (VII)

[0036]

[Chemical Formula 9]

[0037] You can list compound which is displayed with (In Formula, R⁸ and R⁹ is done halogen substituted respectively or unsubstituted alkyl group or aryl group is shown, those may be being same mutually, differing, in addition through directly or alkylene group, to have connected are possible and, it is possible to form fused ring of 1.) desirably, you can use compound which substitutes hydrogen atom of hydroxy group in the above-mentioned General Formula (VII) in alkali metal or alkaline earth metal. As alkali metal salt and alkaline earth metal salt of this kind of organic phosphate ester, you can list the alkali metal salt and alkaline earth metal salt etc of alkali metal salt and

テルのアルカリ金属塩やアルカリ土類金属塩、ジ（臭素化フェニル）リン酸エステル、アルカリ金属塩やアルカリ土類金属塩などが挙げられる。

【0038】本発明の樹脂組成物においては、(B)成分の有機アルカリ金属塩やアルカリ土類金属塩は一種用いてもよく、二種以上を組み合わせて用いてもよい。また、その配合量は、前記(A)樹脂成分100重量部に対し、0～1重量部の範囲で選ばれる。この量が1重量部を超えるとその量の割には難燃性の向上効果が認められず、むしろ経済的に不利となる。難燃性及び経済性の面から、好ましい配合量は、(A)樹脂成分100重量部に対し、0.05～0.5重量部の範囲である。なお、本発明の樹脂組成物には、前記(a)、(b)及び(B)成分以外に、必要に応じて、本発明の目的が損なわれない範囲で、例えば、無機質充填剤をはじめとする各種の添加剤、その他の合成樹脂、エラストマーなどを配合することができる。]

【0039】上記無機質充填剤は、樹脂組成物の機械的強度や耐久性の向上又は増量を目的として配合されるものであり、例えば、ガラス繊維、ガラスビーズ、ガラスフレーク、カーボンブラック、硫酸カルシウム、炭酸カルシウム、ケイ酸カルシウム、酸化チタン、アルミナ、シリカ、アスベスト、タルク、クレイ、マイカ、石英粉などが挙げられる。また、前記各種添加剤としては、例えば、ヒンダードフェノール系、亜リン酸エステル系、リン酸エステル系、アミン系などの酸化防止剤、ベンゾトリアゾール系、ベンゾフェノン系などの紫外線吸収剤、ヒンダードアミン系などの光安定剤、脂肪族カルボン酸エステル系、パラフィン系、シリコンオイル、ポリエチレンワックスなどの内部滑剤、常用の離型剤、帯電防止剤、着色剤などが挙げられる。

【0040】そして、その他の合成樹脂としては、例えば、ポリエステル（ポリエチレンテレフタレート、ポリブチレンテレフタレートなど）、ポリアミド、ポリエチレン、ポリプロピレン、ポリスチレン、アクリロニトリル・スチレン（ABS）樹脂、アクリロニトリル・ブタジエン・スチレン（ABS）樹脂、ポリメチルメタクリレートなどを挙げることができる。さらに、エラストマーとしては、例えば、イソブチレン-イソプレンゴム、スチレン-ブタジエンゴム、エチレン-プロピレンゴム、アクリル系エラストマー、ポリエステル系エラストマー、ポリアミド系エラストマー、コアシェル型のエラストマーであるMBS、MASなどが挙げられる。

【0041】本発明の樹脂組成物は、前記の各成分(a)、(b)及び(B)成分と、必要に応じて用いられる各種添加成分を配合し、混練することによって調製することができる。

alkaline earth metal salt and di (brominated phenyl) phosphate ester of the alkali metal salt and alkaline earth metal salt and di (p-cumyl phenyl) phosphate ester of for example di (p-t-butyl phenyl) phosphate ester.

[0038] Regarding resin composition of this invention, one kind it is possible to use theorganic alkali metal salt and alkaline earth metal salt of (B) component, combining 2 kinds or more to use it is possible. In addition, compounded amount is chosen in range of 0 to 1 part by weight vis-a-vis theaforementioned (A) resin component 100 parts by weight. When this quantity exceeds 1 part by weight, that quantity it cannot recognize improved effect of flame resistance comparatively, rather becomes disadvantageous in economical. From aspect of flame resistance and economy, desirable compounded amount is range of 0.05 to 0.5 parts by weight vis-a-vis (A) resin component 100 parts by weight. Furthermore, in resin composition of this invention, description above(a), other than (b) and (B) component, in range where theobjective of according to need and this invention is not impaired, various additive andthe other synthetic resin, elastomer etc which begin for example inorganic filler can be combined.

[0039] Above-mentioned inorganic filler mechanical strength of resin composition and improvement orthe increased weight of durability is something which is combined as object, you can list for example glass fiber, glass beads, glass flake, carbon black, calcium sulfate, calcium carbonate, calcium silicate, titanium dioxide, alumina, silica, asbestos, talc, clay, mica, quartz powder etc. In addition, for example hindered phenol type, phosphite ester system, phosphate ester-based, amine type or other antioxidant, benzotriazole type, benzophenone type or other ultraviolet absorber, hindered amine type or other photostabilizer, aliphatic carboxylic acid ester type, paraffin type, silicone oil, polyethylene wax or other inside lubricant and usual mold release, you can list antistatic agent and colorant etc as theaforementioned various additives.

[0040] And, as other synthetic resin, for example polyester (Such as polyethylene terephthalate, polybutylene terephthalate), polyamide, polyethylene, polypropylene, polystyrene, acrylonitrile * styrene (AS) resin, acrylonitrile * butadiene * styrene (ABS) resin, polymethylmethacrylate etc can be listed. Furthermore, you can list MBS, MAS etc which is a elastomer of for example isobutylene - isoprene rubber, styrene - butadiene rubber, ethylene - propylene rubber, acrylic type elastomer, polyester elastomer, polyamide elastomer, core shell typeas elastomer.

[0041] As for resin composition of this invention, aforementioned each component (a),(b) and the(B) component and according to need it can combine various added component

。該配合、混練には、通常用いられている方法、例えば、リボンブレンダー、ヘンシェルミキサー、バンバリーミキサー、ドラムタンブラー、単軸スクリュウ押出機、二軸スクリュウ押出機、コニーダ、多軸スクリュウ押出機などを用いる方法により行うことができる。なお、混練に際しての加熱温度は、通常240～300℃の範囲で選ばれる。かくして得られる難燃性ポリカーボネート樹脂組成物は、既知の種々の成形方法、例えば、射出成形、中空成形、押出成形、圧縮成形、カレンダー成形、回転成形などを適用して家電分野の成形品をはじめとして、各種成形品を製造するのに供することができる。|

【0042】

【実施例】次に、本発明を実施例によりさらに詳しく説明するが、本発明はこれの例によってなんら制限されるものでない。なお、実施例及び比較例において用いた各原料は次のとおりである。

(a) シリコン変性芳香族ポリカーボネート

a-1: 製造例3-(1)で得られたPC-シロキサン共重合体

a-2: 製造例3-(2)で得られたPC-シロキサン共重合体

a-3: 製造例3-(3)で得られたPC-シロキサン共重合体

a-4: 製造例3-(4)で得られたPC-シロキサン共重合体

(b) 芳香族ポリカーボネート

PC樹脂: タフロンA2200〔直鎖状ポリカーボネート、出光石油化学(株)製、 M_v (粘度平均分子量)=22,300〕

(B) 有機アルカリ金属塩

C₄F₉SO₃K: メガファクF114〔大日本インキ化学(株)製〕

KSS: ジフェニルスルホンスルホン酸カリウム(UCB社製)

【0043】 製造例1 ポリカーボネートオリゴマーの製造

which are used, it can manufacture by kneading. In said combination and kneading, method usually of being used. It is possible to do with method which uses for example ribbon blender, Henschel mixer, Banbury mixer, drum tumbler, single screw extruder, twin screw extruder, colneader, multiple screw extruder etc. Furthermore, heating temperature in case of kneading is usually chosen in range of 240 to 300 °C. flame-resistant polycarbonate resin composition which is acquired in this way of, applying the known various molding method and for example injection molding, hollow molding, extrusion molding, compression molding, calender molding, rotational molding, etc offering/accompanying is possible in order to produce various molded article with molded article of household appliance fields as beginning.

[0042]

[Working Example(s)] Next, this invention furthermore is explained in detail with Working Example, but the this invention is not something which is restricted by this example. Furthermore, each starting material which is used in Working Example and Comparative Example is as follows.

(A) Silicone-modified aromatic polycarbonate

A-1: It acquired with Production Example 3-(1) PC-siloxane copolymer

A-2: It acquired with Production Example 3-(2) PC-siloxane copolymer

A-3: It acquired with Production Example 3-(3) PC-siloxane copolymer

A-4: It acquired with Production Example 3-(4) PC-siloxane copolymer

(B) Aromatic polycarbonate

PC resin: Toughlon A2200 (straight chain polycarbonate, Idemitsu Petrochemical Co. Ltd. (DB 69-054-8953) make and M_v (viscosity average molecular weight)=22,300)

(B) Organic alkali metal salt

C₄F₉SO₃K: megaファク F114 (Dainippon Ink & Chemicals Inc. (DB 69-057-4512) make)

KSS: Diphenylsulfone potassium sulfonate (UC company B make)

[0043] Production of Production Example 1 polycarbonate oligomer

5 wt %水酸化ナトリウム水溶液400リットルに、ビスフェノールA 60 kgを溶解し、ビスフェノールAの水酸化ナトリウム水溶液を調製した。次いで、室温に保持したこのビスフェノールAの水酸化ナトリウム水溶液を138リットル/時間の流量で、またメチレンクロリドを69リットル/時間の流量で、内径10mm、管長10mの管型反応器にオリフィス板を通して導入し、これにホスゲンを並流して10.7 kg/時間の流量で吹き込み、3時間連続的に反応させた。ここで用いた管型反応器は二重管となっており、ジャケット部分には冷却水を通して反応液の排出温度を25°Cに保った。また、排出液のpHが10~11に示すように調整した。このようにして得られた反応液を静置することにより、水相を分離除去し、メチレンクロリド相220リットルを採取し、目的のポリカーボネートオリゴマー溶液を得た。オリゴマー濃度は317 g/リットル、クロロホルムメイト基の濃度は0.7Nであった。

【0044】製造例2 シロキサンCの製造

オクタメチルシクロテトラシロキサン1483g、1,1,3,3-テトラメチルジシロキサン18.1g及び86 wt %硫酸35gを混合し、室温で17時間攪拌した。その後、オイル相を分離し、炭酸水素ナトリウム25gを加えて1時間攪拌した。次いでろ過し、150°C、3 torrで真空蒸留して低沸点物を除いた。次に、2-アリルフェノール60gと塩化白金-アルコール錯体0.0014gとの混合物に、上記で得られたオイル294gを90°Cで添加したのち、この混合物を90~115°Cで3時間攪拌した。生成物を塩化メチレンで抽出し、80 wt %の水性メタノールで3回洗浄し、過剰の2-アリルフェノールを除去した。得られた生成物を無水硫酸ナトリウムで乾燥し、真空中で115°Cまで加熱して溶剤を留去した。得られた末端フェノールポリジメチルシロキサン(シロキサンC)は、NMRの測定より、ジメチルシラノオキシ単位の繰返し数は150であった。

【0045】製造例3 PC-シロキサン共重合体の製造

(1) PC-シロキサン共重合体(a-1)の製造

下記の構造を有するシロキサンA 40gをメチレンクロリド2リットルに溶解させたのち、これと製造例1で得られたポリカーボネートオリゴマー溶液10リットルとを混合した。これに、水酸化ナトリウム56gを水1リットルに溶解させたものとトリエチルアミン5.7ccを加え、300 rpmで室温にて1時間攪拌した。その後、5.2 wt %の水酸化ナトリウム水溶液5リットルにビスフェノールA 600gを溶解させたもの、メチレンクロリド8リットル及びp-tブチルフェノール96gを加え、500 rpmで室温にて2時間攪拌した。次いで、メチレンクロリド5リットルを加え、さ

bisphenol A 60 kg was melted in 5 wt% sodium hydroxide water solution 400 liter, sodium hydroxide water solution of bisphenol A was manufactured. Next, sodium hydroxide water solution of this bisphenol A which is kept in room temperature with the flow of 138 liter/hr, in addition with flow of 69 liter/hr, it introduced methylene chloride into tubular reactor of internal diameter 10 mm, tube length 10m through orifice plate, the laminar flow did phosgene in this and reacted to recording and 3 hours continuous with flow of 10.7 kg/hr. tubular reactor which is used here had become duplex tube, in jacketed portion maintained discharge temperature of reaction mixture at 25 °C through cooling water. In addition, as pH of discharged liquid shows in 10 to 11, you adjusted. separation and removal it did aqueous phase by standing doing reaction mixture which it acquires in this way, methylene chloride phase 220 liter recovered, acquired the polycarbonate oligomer solution of object. As for oligomer concentration as for concentration of 317 g/liter and chloroformate group it was a 0.7N.

[0044] Production of Production Example 2 siloxane C

It mixed octamethylcyclotetrasiloxane 1483g, 1,1,3,3 - tetramethyl disiloxane 18.1g and 86 wt% sulfuric acid 35g, 17 hours agitated with the room temperature. after that, it separated oil phase, 1 hour it agitated including sodium bicarbonate 25g. It filtered next, vacuum distillation did with 150 °C, 3 torr and excluded low boiling substance. Next, to blend of 2 - allyl phenol 60g and platinum chloride - alcoholate complex 0.0014g, after adding oil 294g which is acquired at description above with 90 °C, this blend the 3 hours was agitated with 90 to 115 °C. It extracted product with methylene chloride, thrice washed with aqueous methanol of 80 wt%, removed 2 - allyl phenol of excess. it dried product which is acquired with anhydrous sodium sulfate, heated to 115 °C in vacuum and removed solvent. as for end phenol poly dimethylsiloxane (siloxane C) which is acquired, from measurement of the nmr, as for repeat number of dimethyl silano oxy unit it was a 150.

[0045] Production of Production Example 3 PC - siloxane copolymer

(1) Production of PC - siloxane copolymer (a - 1)

After melting siloxane A 40g which possesses below-mentioned structure in the methylene chloride 2 liter, this and it mixed with polycarbonate oligomer solution 10 liter which is acquired with the Production Example 1. To this, with 300 rpm 1 hour it agitated with room temperature including the thing and triethylamine 5.7 cc which melt sodium hydroxide 56g in water 1 liter. after that, those which melt bisphenol A 600g in sodium hydroxide water solution 5 liter of the 5.2 wt%. Including methylene chloride 8 liter and p - t-butyl phenol 96g, with 500 rpm 2 hours it agitated with room temperature. Next,

らに水5リットルで水洗し、0.01N水酸化ナトリウム水溶液5リットルでアルカリ洗浄、0.1N塩酸5リットルで酸洗浄及び水5リットルで水洗を順次行い、最後にメチレンクロリドを除去し、フレーク状のPC-シロキサン共重合体(a-1)を得た。この共重合体のM_v(粘度平均分子量)は17,000、シロキサンA単位含有量は1wt%であった。

furthermore water wash it did with water 5 liter including the methylene chloride 5 liter, with 0.01N sodium hydroxide water solution 5 liter with alkali washing and 0.1 N hydrochloric acid 5 liter sequential did the water wash with acid washing, and water 5 liter removed methylene chloride lastly, acquired PC-siloxane copolymer (a-1) of flake. As for M_v(viscosity average molecular weight) of this copolymer as for 17,000 and siloxane A unit content it was 1 wt%.

<シロキサンAの構造>

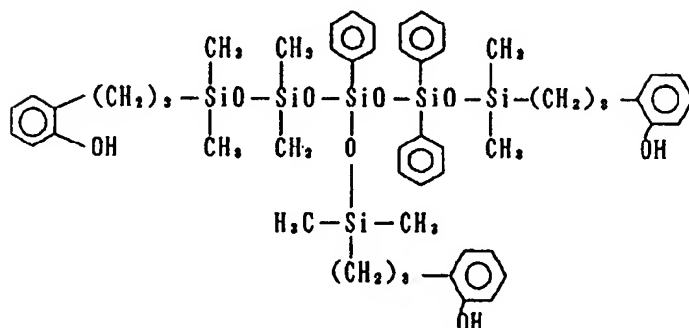
Construction > of <siloxane A

[0046]

[0046]

[化10]

[Chemical Formula 10]



[0047] (2) PC-シロキサン共重合体(a-2)の製造

[0047] (2) Production of PC-siloxane copolymer (a-2)

上記(1)において、シロキサンA40gの代わりに、下記の構造を有するシロキサンB420gを用い、かつ水酸化ナトリウム56gを90gに、p-t-ブチルフェノール96gを68gに変更した以外は、(1)と同様にしてPC-シロキサン共重合体(a-2)を得た。この共重合体のM_vは22,000であり、シロキサンB単位の含有量は10wt%であった。

In above-mentioned (1), in place of siloxane A40g, making use of the siloxane B420g which possesses below-mentioned structure, at same time the sodium hydroxide 56g in 90g, other than modifying p-t-butyl phenol 96g in 68g, the PC-siloxane copolymer (a-2) was acquired (1) with to similar. M_v of this copolymer was 22,000, content of siloxane B unit was the 10 wt%.

<シロキサンBの構造>

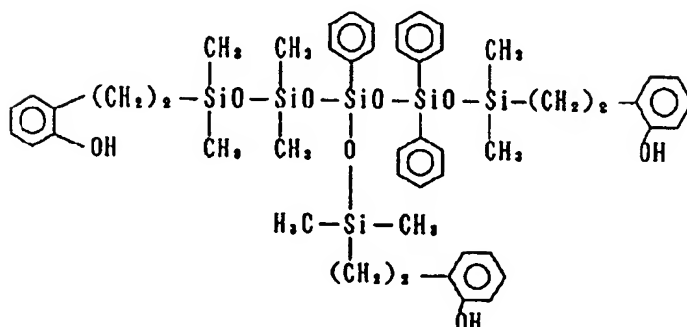
Construction > of <siloxane B

[0048]

[0048]

[化11]

[Chemical Formula 11]



【0049】(3) PC-シロキサン共重合体(a-3)の製造

上記(1)において、シロキサンA40gを1700gに変更し、水酸化ナトリウム56gを240gに変え、水3リットルに溶解させた以外は、(1)と同様にしてPC-シロキサン共重合体(a-3)を製造した。この共重合体のMvは17,000であり、シロキサンA単位含有量は30wt%であった。

(4) PC-シロキサン共重合体(a-4)の製造

上記(1)において、シロキサンAの代わりに、製造例2で得られたシロキサンCを用いた以外は、(1)と同様にしてPC-シロキサン共重合体(a-4)を得た。この共重合体のMvは17,000であり、シロキサンC単位含有量は1wt%であった。なお、粘度平均分子量(Mv)は、ウベローデ型粘度管にて、20℃における塩化メチレン溶液の極限粘度 $[\eta]$ を測定し、次の関係式により計算した。

$$[\eta] = 1.23 \times 10^{-5} \cdot Mv^{0.63}$$

また、シロキサン単位含有量は製造時の仕込み量より計算して求めた。

【0050】実施例1～6及び比較例1～4

第1表に示す種類と量の各成分を、それぞれ乾燥したのち、ブレンドして押出機に供給し、温度280℃で混練してペレット化した。次いで、このペレットを120℃で12時間乾燥したのち、金型温度80℃にて射出成形して試験片を作成し、この試験片について、酸素指数、難燃性、燃焼時滴下本数及びヘーズを測定した。結果を第2表に示す。

【0051】

[0049] (3) Production of PC - siloxane copolymer (a - 3)

In above-mentioned (1), siloxane A40g was modified in 1700g, the sodium hydroxide 56g was changed into 240g, other than melting in water 3 liter, PC - siloxane copolymer (a - 3) was produced (1) with to similar. Mv of this copolymer was 17,000, siloxane A unit content was 30 wt%.

(4) Production of PC - siloxane copolymer (a - 4)

In above-mentioned (1), in place of siloxane A, other than using the siloxane C which is acquired with Production Example 2, PC - siloxane copolymer (a - 4) was acquired (1) with to similar. Mv of this copolymer was 17,000, siloxane C unit content was 1 wt%. Furthermore, as for viscosity average molecular weight (Mv), with Ubbelohde viscometer tube, it measured the intrinsic viscosity $[\eta]$ of methylene chloride solution in 20℃, it calculated with following relationship.

$$[\eta] = 1.23 \times 10^{-5} \cdot Mv^{0.63}$$

In addition, siloxane unit content sought calculating from input amount when producing.

[0050] Working Example 1 to 6 and Comparative Example 1 to 4

After drying each component of kind and amount which is shown in Table 1, respectively, blending, it supplied to extruder, kneaded with temperature 280℃ and pelletizing did. Next, with 120℃ 12 hours after drying, injection molding doing this pellet with mold temperature 80℃, it drew up at time of oxygen exponent, flame resistance, combustion it measured concerning this test piece test piece, dripping number and the haze. result is shown in Table 2.

[0051]

【表 1】 |

[Table 1]

第 1 表

		配合組成 (質量部)				
		(A) 樹脂成分			(B) 有機アルカリ金属塩	
		(a) PC-シロキサン 共重合体		(b) PC 樹脂		
		種類	配合量	配合量	種類	配合量
実施例	1	a-1	100	-	-	-
	2	a-2	100	-	-	-
	3	a-1	50	50	-	-
	4	a-2	30	70	-	-
	5	a-1	20	80	C ₄ F ₉ SO ₃ K	0.1
	6	a-2	20	80	KSS	0.3
比較例	1	a-1	5	95	-	-
	2	-	-	100	C ₄ F ₉ SO ₃ K	0.1
	3	a-3	100	-	-	-
	4	a-4	100	-	C ₄ F ₉ SO ₃ K	0.1

【0052】

[0052]

【表 2】 |

[Table 2]

第 2 表

		酸素指数 ¹⁾	難燃性 (UL94) ²⁾		5 回テスト の滴下本数 ³⁾	ヘーズ ⁴⁾
			1/12"	1/16"		
実施例	1	31	V-1	-	0	3
	2	32	V-0	-	0	7
	3	30	V-1	-	0	6
	4	31	V-1	-	0	6
	5	37	-	V-0	0	3
	6	37	-	V-0	0	5
比較例	1	27	V-2	-	5	2
	2	36	V-2	-	3	3
	3	ゲル化により成形不可能				
	4	27	V-2	-	5	5

【0053】 注 1) 酸素指数

[0053] Note 1) oxygen exponent

JIS-K-7201に準拠して測定した。

Conforming to JIS - K - 7201, it measured.

2) 難燃性

2) flame resistance

UL94規格1/12インチ、1/16インチ（厚さ）、アンダーライターズラボラトリー・サブジェクト94に従って垂直燃焼試験を行った。

3) 燃焼時滴下本数

上記UL94垂直燃焼試験を5本評価し、火玉が滴下して綿着火した本数を求めた。

4) ヘーズ

JIS-K-7205に準拠して測定した。

【0054】以上の結果より、実施例1～4では、本発明で規定するシリコン変性芳香族ポリカーボネートを用いることにより、酸素指数が増大し、燃焼時の滴下を防止するとともに、1/12インチのUL94がV-0又はV-1となる。実施例5、6では、さらに有機金属塩を添加することにより、酸素指数が一層増大し、難燃性がさらに高くなり、1/16インチのUL94がV-0となる。一方、比較例1では樹脂成分中のオルガノポリシロキサン単位含有量が、本発明で規定する範囲より少ないため、難燃性が向上せずビスフェノールA系ポリカーボネートと同程度である。比較例2では、有機アルカリ金属塩を添加することで酸素指数は増大するものの、燃焼時に滴下が生じ、1/12インチのUL94がV-2となる。比較例3では、オルガノポリシロキサンの共重合量が本発明で規定する範囲より多く、得られるポリカーボネートがゲル化し、成形が不可能であった。比較例4では、本発明で規定したシリコン変性ポリカーボネート以外の直鎖のポリカーボネート-ポリジメチルシロキサン共重合体を用いることにより、有機金属塩を添加しても酸素指数の増大はなく、1/12インチのUL94がV-2となる。

【0055】

【発明の効果】本発明の難燃性ポリカーボネート樹脂組成物は、ポリカーボネートが本来有する透明性及び物性を損なうことなく、難燃性を向上させ、かつ燃焼時の滴下を防止することができ、各種の成形品、例えばOA機器部品、電気・電子部品、機械部品、建材などの素材として好適に用いられる。

Following to UL94 standard 1/12 inch, 1/16 inch (thickness), under lighter's laboratory * sub jet 94, it did vertical combustion test.

3) when burning dripping number

Above-mentioned UL94 vertical combustion test 5 was appraised, fire ball dripped and sought number which cotton ignition is done.

4) haze

Conforming to JIS - K - 7205, it measured.

[0054] From result above, with Working Example 1 to 4, oxygen exponent increases by using the silicone-modified aromatic polycarbonate which is stipulated with this invention, can prevent dripping when burning and also, UL94 of 1/12 inch becomes V-0 or the V-1. With Working Example 5, 6, oxygen exponent increases more furthermore by adding the organometal salt, flame resistance furthermore becomes high, UL94 of 1/16 inch becomes V-0. On one hand, because with Comparative Example 1 organopolysiloxane unit content in resin component, it is less than range which is stipulated with this invention, flame resistance does not improve and it is a bisphenol A polycarbonate and a same extent. With Comparative Example 2, by fact that organic alkali metal salt is added although it increases oxygen exponent, when burning dripping occurs, UL94 of the 1/12 inch becomes V-2. Among Comparative Example 3, amount of copolymerization of organopolysiloxane being this invention, it was more than range which is stipulated, polycarbonate which is acquired did gelation, formation was impossible. With Comparative Example 4, adding organometal salt by using polycarbonate - polydimethylsiloxane copolymer of the straight chain other than silicone-modified polycarbonate which is stipulated with this invention, there is not increase of oxygen exponent, UL94 of 1/12 inch becomes the V-2.

[0055]

[Effects of the Invention] As for flame-resistant polycarbonate resin composition of this invention, polycarbonate originally without impairing the transparency or property which it possesses, improving, it to be possible at same time to prevent dripping when burning, it can use the flame resistance for ideal various molded article, as for example OA equipment part, electrical & electronic parts, mechanical part, building material or other material.